

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012984855

WPI Acc No: 2000-156708/200014

XRAM Acc No: C00-048824

A composite rubber type flame-retardant - comprises a composite rubber type graft copolymer in vinyl monomers are grafted and polymerized with a composite rubber made of polyorganosiloxane and alkyl (meth)acrylate rubber

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000017029	A	20000118	JP 98182597	A	1998062	200014 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98182597 A 19980629

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000017029	A		9	C08F-291/02	

Abstract (Basic): JP 2000017029 A

NOVELTY - A composite rubber type flame-retardant, comprising a composite rubber type graft copolymer (in which one or more vinyl monomers are grafted and polymerized with a composite rubber made of polyorganosiloxane and alkyl (meth)acrylate rubber) as a main component.

USE - The composite rubber type flame-retardant is useful for producing an environmentally friendly flame retarding shock resisting resin composition of a low cost, which further comprises a thermoplastic resin and/or thermoplastic elastomer and is used for an inexpensive flame retarding shock resistance material (for producing copying machine, printer, computer, mobile telephone, PHS, TV or housing of electrical appliances etc). The composite rubber type flame-retardant is also useful as a non-drip agent.

ADVANTAGE - The composite rubber type flame-retardant has high flame retarding properties and high shock resisting properties.

When

added to the thermoplastic resin composition, the high flame retardant resistance, high shock resistance and high heat resistance can be obtained without adding a phosphoric ester type compound, a halogen compound or a shock resistance modifying agent.

Dwg.0/0

JP 2000017029 A

NOVELTY - A composite rubber type flame-retardant, comprising a composite rubber type graft copolymer (in which one or more vinyl monomers are grafted and polymerized with a composite rubber made of polyorganosiloxane and alkyl (meth)acrylate rubber) as a main

component.

USE - The composite rubber type flame-retardant is useful for producing an environmentally friendly flame retarding shock resisting

resin composition of a low cost, which further comprises a thermoplastic resin and/or thermoplastic elastomer and is used for an

inexpensive flame retarding shock resistance material (for producing

copying machine, printer, computer, mobile telephone, PHS, TV or housing of electrical appliances etc). The composite rubber type flame-retardant is also useful as a non-drip agent.

ADVANTAGE - The composite rubber type flame-retardant has high flame retarding properties and high shock resisting properties. When

added to the thermoplastic resin composition, the high flame retardant

resistance, high shock resistance and high heat resistance can be obtained without adding a phosphoric ester type compound, a halogen compound or a shock resistance modifying agent.

Dwg.0/0

Title Terms: COMPOSITE; RUBBER; TYPE; COMPRISE; COMPOSITE; RUBBER; TYPE;

GRAFT; COPOLYMER; VINYL; MONOMER; GRAFT; COMPOSITE; RUBBER; MADE; POLY;

ORGANO; SILOXANE; ALKYL; METHO; ACRYLATE; RUBBER

Derwent Class: A14; A26; A85

International Patent Class (Main): C08F-291/02

International Patent Class (Additional): C08F-285/00; C08L-051/04;

C08L-101/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F06B; A06-A00B; A09-A01; A10-C03

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0022-R D01 D51 D53 H0146; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01

D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 H0146; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12 H0146; R00708

G0102

G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 H0146; P1445-R F81 Si 4A; H0135 H0124; H0088 H0011; H0011-R; S9999

S1434;

P1741 ; P0088 ; P1876

002 018; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41

F89 G0384-R; G0022-R D01 D51 D53 H0146; R00479 G0384 G0339

G0260

G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 H0146;

R00817

G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D83 F12 H0146;

R00708

G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88

H0146;

H0135 H0124; H0088 H0011; H0011-R; S9999 S1434; P1741 ; P0088 ; P1876

003 018; H0317; S9999 S1434

004 018; ND01; ND04; B9999 B4239; B9999 B4682 B4568; B9999 B4002
B3963
B3930 B3838 B3747; Q9999 Q8651 Q8606; Q9999 Q7692 Q7681; Q9999
Q7330-R; B9999 B4488 B4466; K9745-R
005 018; F53; 7A-R; A999 A248-R
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17029

(P2000-17029A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 F 291/02		C 0 8 F 291/02	4 J 0 0 2
285/00		285/00	4 J 0 2 6
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-182597	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成10年6月29日 (1998.6.29)	(72) 発明者	伊藤 公一 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	藤井 秀幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	金子 学 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合ゴム系難燃剤およびそれを用いた難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来の臭素／塩素系などのハロゲン系化合物、リン酸エステル化合物等を用いない高度なレベルの耐衝撃性を有した難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサンおよびアルキル (メタ) アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系難燃剤およびこれを使用した難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサンおよびアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムに一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系難燃剤。

【請求項2】 請求項1の記載の複合ゴム系難燃剤と熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーとからなる難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂に使用される難燃剤およびその難燃剤を用いた難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー等に難燃性を付与するために、その付与能力の高さから塩素、臭素系などのハロゲン系化合物が使用されてきたが、近年では、環境問題から、塩素、臭素系などのハロゲン系化合物の使用量の低減あるいは無添加が望まれている。

【0003】この問題を解決するため、例えばポリカーボネート／ABSアロイ樹脂では、特公平6-70177号公報等にリン酸エステル系化合物を使用する方法が提案されている。しかし、該公報の実施例に示されているように流動性向上要求への対応のため、例えば、ポリカーボネートやABSの分子量や配合比を変えて流動性を改良しようとするときUL94試験（アンダーライターズ・ラボラトリー・インコーポレーション制定）で滴下物（ドリップ）が生じやすくなったり燃焼時間が延び易くなる。

【0004】この問題を解決するため、特開平6-240127号公報、特開平7-238218号公報等に、ポリカーボネート樹脂あるいはポリカーボネート／ABSアロイ樹脂に各種難燃剤、難燃助剤とともにポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル（メタ）アクリレートを含む複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなる複合ゴム系グラフト共重合体を添加する方法が提案されている。しかしながら、これら従来技術においても、難燃助剤としてポリテトラフロエチレンを使用しなければ耐熱性の問題から実用上使用が困難となりポリテトラフロエチレンの配合が前提となっている。また、リン酸エステル系化合物は比較的融点が低いため成型時に材料表面ににじみ出て金型表面を汚す、あるいは、材料の耐熱性を低下させるため、その使用量の低減さらには無添加が求められている。さらにはリン酸エステル系化合物も環境問題から、使用量の低減あるいは無添加が望まれている。

【0005】特開平2-133464号公報、特開平2-1760号公報、特開平9-151315号公報、特開平9-3312号公報においては変性ポリフェニレン

エーテル樹脂系の難燃について検討がされているが、リン酸エステル系化合物を使っているためにポリカーボネート系と同様の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の臭素／塩素系などのハロゲン系化合物、リン酸エステル化合物等を用いない高度なレベルの耐衝撃性を有した難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオルガノシロキサンとアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体がグラフトされた複合ゴム系グラフト共重合体を添加すると、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーにおいて難燃剤無添加の高度なレベルの耐衝撃性を有した難燃性樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明の要旨とするところは、ポリオルガノシロキサンおよびアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムに、一種または二種以上のビニル系単量体がグラフト重合された複合ゴム系グラフト共重合体を主成分とする複合ゴム系難燃剤およびこれを使用した難燃性樹脂組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の複合ゴム系グラフト共重合体に用いるポリオルガノシロキサンとしては特に限定されるものではないが好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。

【0010】ポリオルガノシロキサンの製造に用いるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3～7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

【0011】また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有しかつジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるのであり、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシブチルジメチルシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシペンチルジメチルシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシヘプシルジメチルシメチルシランおよびδ-メタクリロイルオキシブチルジメチルシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニル

シロキサン、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン等のビニルフェニルシラン、さらにγ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。

【0012】なお、これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独で、または二種以上の混合物として用いることができる。

【0013】シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。

【0014】上記ポリオルガノシロキサンの製法としては、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなる混合物またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温下で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和するものである。重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合する方法と、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等があるが、ポリオルガノシロキサンの粒子径の制御のしやすさを考慮するとシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。

【0015】また、ポリオルガノシロキサンの製造の際に用いる乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。

【0016】シロキサン混合物、乳化剤、水および/または酸触媒を混合する方法は、高速攪拌による混合、ホモジナイザーなどの高圧乳化装置による混合などがあるが、ホモジナイザーを使用した方法は、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい方法である。

【0017】ポリオルガノシロキサンの重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は単独でまたは二種以上を組み合わせ用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサンラテックスの安定化作用にも優れている

点で脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、n-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスの乳化剤成分に起因する樹脂組成物の外観不良を低減させることができる。

【0018】ポリオルガノシロキサンの重合温度は、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また、ポリオルガノシロキサンの重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、より好ましくは5時間以上であり、酸触媒の水溶液中にシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを滴下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。

【0019】重合の停止は、反応液を冷却、さらにラテックスを苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することによって行うことができる。

【0020】複合ゴム系グラフト共重合体を構成するアルキル(メタ)アクリレートゴムは、アルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとの重合物である。複合ゴム系グラフト共重合体中のアルキル(メタ)アクリレートゴムの量は特に限定されるものではない。

【0021】本発明に係る複合ゴムはポリオルガノシロキサンラテックスにアルキル(メタ)アクリレートおよび多官能アルキル(メタ)アクリレートからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含浸させた後重合させることによって製造することができる。

【0022】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、これらを単独でまたは二種以上併用して用いることができる。またグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および成形光沢を考慮すると、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0023】多官能性アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、これらを単独でまたは二種以上併用して用いることができる。グラフト共重合体のグラフト構造(アセトン不溶分量、アセトン可溶成分の溶液粘度)を考慮すると好ましい例多官能性アルキル(メタ)アクリ

レート例としては、アリルメタクリレートと1，3-ブチレンジグリコールジメタクリレートを併用して使用する方法である。

【0024】本発明に用いるポリオルガノシロキサンとアルキル（メタ）アクリレートゴムからなる複合ゴムは、ポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル（メタ）アクリレート成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させて重合することによって調製できる。アルキル（メタ）アクリレートを添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン成分のラテックスと一括で混合する方法とポリオルガノシロキサン成分のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。なお、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮するとポリオルガノシロキサン成分のラテックスを一括で混合する方法が好ましい。また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレッドックス系開始剤が用いられる。この中では、レッドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0025】上記複合ゴムの平均粒子径は特に限定されるものではないが、0.01～0.6μmの範囲にあることが好ましい。平均粒子径が0.01μm未満になると樹脂組成物から得られる成形物の耐衝撃性が悪化し、また平均粒子径が0.6μmを超えると、得られる樹脂組成物からの成形物の耐衝撃性が低下すると共に、成形表面外観が悪化する。

【0026】上記複合ゴムの存在下に、一種または二種以上のビニル系単量体をラジカル重合することにより、複合ゴム系グラフト共重合体を得られる。

【0027】ビニル系単量体としては、特に限定はないが、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物である。メチルメタクリレートを一種使用するかあるいはスチレンとアクリロニトリルの併用することが好ましい。

【0028】グラフト重合は、複合ゴムのラテックスにビニル系単量体を加え、ラジカル重合法により一段であるいは多段で行うことができる。また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレッドックス系開始剤が用いられる。この中では、レッドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0029】また、グラフト重合において用いる単量体中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調製するための各種連鎖移動剤を添加することができる。

【0030】また、グラフト重合には、重合ラテックスを安定化させさらにグラフト共重合体の平均粒子径を制御するために乳化剤を添加することができる。用いる乳化剤としては、特に限定されるものではないが、好ましい例としてはカチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤であり、さらに好ましい例としてはスルホン酸塩乳化剤あるいは硫酸塩乳化剤とカルボン酸塩乳化剤を併用させて使用する方法である。

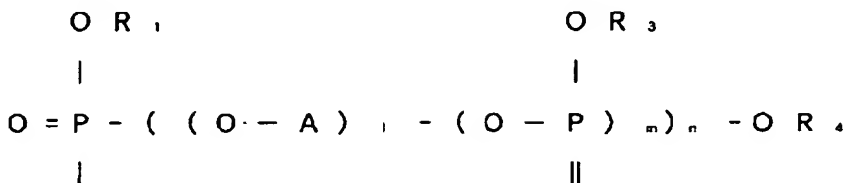
【0031】また、上記のように調製される複合ゴム系グラフト共重合体の粒子径は特に限定されるものではないが、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と難燃性の両方を考慮すると上記複合ゴムの平均粒子径は0.01～2μmの範囲にあることが好ましい。平均粒子径が0.01μm未満になると樹脂組成物から得られる成形物の耐衝撃性が悪化し、また平均粒子径が2μmを超えると、得られる樹脂組成物からの成形物の耐衝撃性が低下すると共に、成形表面外観が悪化する。

【0032】本発明において用いる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）などのオレフィン系樹脂（オレフィン系樹脂）、ポリスチレン（PS）、ハイインパクトポリスチレン（HIPS）、（メタ）アクリル酸エステル・スチレン共重合体（MS）、スチレン・アクリロニトリル共重合体（SAN）、スチレン・無水マレイン酸共重合体（SMA）、ABS、ASA、AES、などのスチレン系樹脂（St系樹脂）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）などのアクリル系樹脂（Ac系樹脂）、ポリカーボネート系樹脂（PC系樹脂）、ポリアミド系樹脂（PA系樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリエステル系樹脂（Pes系樹脂）、（変性）ポリフェニレンエーテル系樹脂（PPE系樹脂）、ポリオキシメチレン系樹脂（POM系樹脂）、ポリスルホン系樹脂（PSO系樹脂）、ポリアリレート系樹脂（PAr系樹脂）、ポリフェニレンスルフィド系樹脂（PPS系樹脂）、熱可塑性ポリウレタン系樹脂（PU系樹脂）などのエンジニアリングプラスチック、および、PC/ABSなどのPC系樹脂/St系樹脂アロイ、PA/ABSなどのPA系樹脂/St系樹脂アロイ、PA/PPなどのPA系樹脂/ポリオレフィン系樹脂アロイ、PC/PBTなどのPC系樹脂/Pes系樹脂アロイ、PP/PEなどのオレフィン系樹脂どうしのアロイ、PPE/HIPS、PPE/PBT、PPE/PAなどのPPE系樹脂アロイなどが上げられる。

【0033】本発明において用いる熱可塑性エラストマーとしては、たとえばスチレン系エラストマー、塩化ビ

ニル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、フッ素系エラストマー、1, 2-ポリブタジエン、トランス1, 4-ポリイソプレン、アクリル系エラストマーなどが挙げられるが、単独のみならず併用されても良い。熱可塑性エラストマーとは言えないが、軟質塩化ビニル樹脂も含まれる。

【0034】本発明においては、本発明の複合ゴム系難燃剤は、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー100重量部に対して、0.1～50重量部の範囲で添加するのが好ましい。その他、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂のコンパウンド



【0038】(ここで、 O R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立した水素原子または有機基を表すが、 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 =$ 水素原子を除く。Aは2価以上の有機基を表し、lは0または1であり、mは1以上の整数、nは0以上の整数を表す。)で表せられるリン酸エステル系化合物が挙げられるがこれに限定されるものではない。

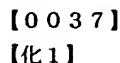
【0039】上記式において、有機基とは例えば、置換されていていなくても良いアルキル基、シクロアルキル基、アリール基が挙げられる。また、置換されている場合は置換基数には制限が無くアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基等が挙げられ、また、これらの置換基を組み合わせた基(例えばアリールアルコキシアルキル基)またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、硫黄原子等により結合して組み合わせた基(例えば、アリールスルホニルアリール基等)を置換基としても良い。また、2価以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。例えば、アルキレン基、および好ましくは(置換)フェニレン基、多核フェノール類例えばビフェニルおよびビスフェノールA類から誘導されたものが挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましい例として、その前駆体のジオール体としてヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニロールジメチルメタン、ジヒドロキシビフェニル、p、p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0040】リン酸エステル化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、ト

時、混練時、成形時に、慣用の難燃剤、難燃助剤、安定剤、充填剤などを添加することができる。

【0035】ハロゲン系化合物は難燃剤として、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化パラフィンなどの塩素系難燃剤、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールAなどの臭素系難燃剤、また、以下に述べる化合物のハロゲン化物もハロゲン系化合物とみなせる。

【0036】リン酸エステル系化合物は難燃剤としては次式



リプトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレシルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、レゾルシニルジフェニルホスフェート等のモノホスフェートおよび、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼンドリホスフェート等であるところのビスフェーノールA-ビス(ジクレシルホスフェート)、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、フェニレンビス(ジトリルホスフェート)、フェニレンビス(ジキシリルホスフェート)等のポリホスフェートが挙げられる。好ましくはトリフェニルホスフェート、トリキシルホスフェート、フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、フェニレンビス(ジキシリルホスフェート)、であり、さらに好ましくはトリフェニルホスフェートである。

【0041】ポリテトラフロロエチレンは必要に応じ難燃助剤として添加できる。熱可塑性樹脂および／または熱可塑性レラストマー100重量部に対して、0.001～5重量部の範囲で添加するのが好ましい。0.001重量部未満ではその添加効果がなく、5重量部を超えると耐衝撃性の低下や外観の不良を招く。ポリテトラフロロエチレンの性状は0.05～1000μmの平均粒子径、1.2～2.3g/cm³の密度、65～76重量%のフッ素含有量をもつものが好ましい。テトラフロロエチレンの添加形態は粉体のまま添加しても良く、また、

複合ゴム系グラフト共重合体と共凝固した粉体で添加しても良く、さらには、(メタ)アクリル酸エステル

(共)重合体あるいはアクリロニトリル-スチレン共重合体等の粒子にテトラフロロエチレン粒子を担持した構造体で添加しても良い。

【0042】金属酸化物や金属炭酸塩も難燃助剤として用いることができる。これらを用いることによりシリコン成分の難燃性をさらに向上させることが可能である。すなわち、シリコンは、燃焼時にクラッキング性をおこし、揮発性の低分子環状体が生成する。この環状体は比較的燃えやすいが、金属触媒を添加するとシリコン主鎖のクラッキングが起こる前に、高架橋物が生成し、これが酸素と触れる表面で三次元的な幕を形成し、酸素供給を遮断して自己消滅する。この金属触媒としては白金などが用いられるが、工業的見地から金属酸化物、金属炭酸塩が好ましい。

【0043】金属酸化物は難燃助剤として用いられるが、酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、三酸化アンチモンなどが挙げられるが、酸化コバルトが最も好ましい。

【0044】金属炭酸塩は難燃助剤として用いられるが、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、炭酸銅、炭酸アルミニウム、炭酸亜鉛などが挙げられるが、炭酸コバルトが最も好ましい。

【0045】金属水酸化物を難燃剤あるいは難燃助剤として用いるときは、特に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトを好ましく用いる。凝集、強靱化、耐水性、難燃性の観点から平均粒子径10～5000nmで脂肪酸金属塩、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤などで表面処理したものがより好ましい。

【0046】含窒素有機化合物を難燃助剤として用いることができる。例えばイソシアヌル酸、メラミン、シアヌル酸、メラミンシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリメタアリルイソシアヌレート等の有機窒素化合物が挙げられる。

【0047】可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジisoniルフタレート、ジウンデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、ピロメットなどの芳香族多塩基酸のアルキルエステル、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジシオノニルアジペート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジisoniニルアゼレートなどの脂肪酸多塩基酸のアルキルエステル、トリクレジルフォスフェートなどのリン酸エステル、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸などの多価カルボン酸とエチレング

リコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコールなどの多価アルコールとの分子量600～8,000程度の重縮合体の末端を一価アルコールまたは一価カルボン酸で封止したものなどのポリエステル系可塑剤、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化トール油脂肪酸-2-エチルヘキシルなどのエポキシ系可塑剤、塩素化パラフィンなどが挙げられる。

【0048】安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛などの鉛系安定剤、カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2-エチルヘキサノ酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ペヘン酸等の脂肪酸から誘導される金属石けん系安定剤、アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から誘導される有機スズ系安定剤、Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca-Sn系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系等の複合金属石けん系安定剤、バリウム、亜鉛などの金属基と2-エチルヘキサノ酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸などの分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸などの不飽和脂肪酸、ナフテン酸などの脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体などの芳香族酸といった通常二種以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤、これら安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体などの有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、プレートアウト防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤等といった金属系安定剤のほか、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ化合物、リンがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基などで置換され、かつプロピレングリコールなどの2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、などの芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステル、BHTや硫黄やメチレン基などで二量体化したビスフェノールなどのヒンダードフェノール、サリチル酸エステル、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤、ヒンダードアミンまたはニッケル錯塩の光安定剤、カーボンブラック、ルチル型酸化チタン等の紫外線遮断剤、トリメロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどの多価アルコール、β-アミノクロトン酸エステル、2-フェニルインドール、ジフェニルチオ尿素、ジシアニジアミドなどの含窒素化合物、ジアルキルチオジプロピオン酸エステルなどの含硫黄化合物、アセト酢酸エステル、デヒドロ酢

酸、 β -ジケトンなどのケト化合物、有機珪素化合物、 α -ハロ酸エステルなどといった非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ用いられる。

【0049】充填剤としては、例えば、クレー、タルク、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維のような無機質系のもの、ポリアミド等のような有機繊維、シリコーンのような有機質系のもの、木粉のような天然有機物が挙げられる。

【0050】その他、MBS、ABS、AES、NBR、EVA、アクリルゴム、複合ゴム系グラフト共重合体などの衝撃強度改質剤、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体などの加工助剤、流動パラフィン、低分子量ポリエチレンなどの純炭化水素、ハロゲン化炭化水素、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸などの脂肪酸、脂肪酸アミドなどの脂肪酸アミド、グリセリドなどの脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル(エステルワックス)、金属石けん、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステルなどのエステル、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体など、これら滑剤、塩素化パラフィン、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ハロゲン化合物などの難燃剤、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、イミド系共重合体、スチレン・アクリロニトリル系共重合体などの耐熱向上剤、離型剤、結晶核剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、導電性付与剤、界面活性剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤等を添加することができる。

【0051】また、さらには混練時に、必要に応じて架橋剤、架橋助剤を加えて架橋性を付与でき、その架橋処理は架橋剤の適宜な選択で混練時やその後適宜な段階で行うことができる。架橋剤としては半減期温度が混練時における最高温度より20℃以上低い有機過酸化化合物などが挙げられる。例えば、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロシロキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシヘキサン)、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。架橋助剤としてはトリアリルマレート、ビニルシラン、マレイン化EPDM、上記のトリアリルイソシアマレートなどが挙げられる。

【0052】本発明の難燃性樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に溶融混合が望ましい。少量の溶剤の使用も可能であるが、一般に必要な。装置としては特に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げることができ、これらを回分的ま

たは連続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。

【0053】本発明の難燃性樹脂組成物は通常の公知の混練機械によって押し出し、成形することにより製造することができる。このような成形機としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、カレンダー成形機およびインフレーション成形機等が挙げられる。

【0054】さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、必要に応じて染料、顔料、安定剤、ガラス繊維、炭素繊維等の補強剤、タルク、マイカ等の充填剤、流動性改良剤、帯電防止剤、導電性付与剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤等を配合することができる。

【0055】本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されるものではないが、例えばコピー機、FAX機、プリンター、デスクトップ型/ノート型/タワー型/サーバー型コンピューター、PDA、携帯電話/PHS、TV、ビデオデッキ、オーディオ機器等の各種OA/情報/家電機器のハウジングおよびシャーシ部品、PHS交換機、電話交換機等のハウジング、エアコン/クーラーの室内外機のハウジングおよびダクトホースカバー、家電機器のハウジング、電線、ケーブル、表示部品および各種建材部材等の難燃性が必要となる用途が挙げられる。

【0056】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。なお、参考例、実施例および比較例において『部』および『%』は特に断らない限り『重量部』および『重量%』を意味する参考例におけるラテックス中のポリオルガノシロキサン重量平均粒子径および実施例におけるラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、大塚電子(株)社製DLS-700型を用いた動的光散乱法により求めた。

【0057】実施例および比較例における樹脂組成物の製造において、下記原料を使用した。

【0058】・ポリカーボネート樹脂(PC樹脂)：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)社製 ユーピロン S-2000FN

・ポリフェニレンエーテル樹脂(PPE樹脂)：日本GEプラスチックス(株)社製 固有粘度(クロロホルム25℃)が0.48dl/g ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

・ポリスチレン樹脂(PS樹脂)：住友化学(株)社製 スミブライト M-140

・ポリエステル系エラストマー：東洋紡(株)社製 ペルブレンS2000

(参考例1) ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)の製造

テトラエトキシシラン2部、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シ

ロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完結しポリオルガノシロキサンラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.5%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.16μmであった。

【0059】(参考例2) 複合ゴム系グラフト共重合体(C-1)の製造

上記ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)を276部と水99部を攪拌機を備えたセパラブルフラスコにいれ、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート8.8部、アリルメタクリレート0.2部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.1部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.18μmであった。また、このラテックスを乾燥し固形物を得、トルエンで

90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.3%であった。

【0060】この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート11部との混合液を70℃にて30分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体ラテックスを加熱した酢酸カルシウム水溶液中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状の複合ゴム系グラフト共重合体を得た。

【0061】(実施例1～3および比較例1～3)表1のポリカーボネート樹脂系(PC系)、ポリエステル系エラストマーには酸化安定剤(アデカ・アークス化学株式会社AO-60、AO-412S)各0.5部を混合し、この混合物を250℃に加熱した二軸押出機に供給し、混練してペレットを得た。ポリフェニレンエーテル樹脂系(PPE系)は、270℃で混練した。

【0062】得られたペレットを20mmφ、35オンスのスクリーインライン成形機で、PC系およびポリエステル系エラストマーはシリンダー温度250℃、PPE系はシリンダー温度270℃で、金型温度60℃、成形サイクル35秒にて各試験片を作成した。

【0063】評価内容：

アイゾット衝撃試験：

ASTM：D256に準拠し6.35mm厚みのアイゾット衝撃試験、UL94燃焼試験

3.2mm厚みのサンプルを供した。

【0064】以上の測定結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
組成						
PPE樹脂	70	—	—	82	—	—
PC樹脂	—	90	—	—	100	—
PS樹脂	15	—	—	18	—	—
ポリエステル系エラストマー	—	—	90	—	—	100
複合ゴム系難燃剤C-1	15	10	10	—	—	—
耐衝撃性(J/m)	260	640	—	40	120	—
難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	Fail	Fail	Fail

【0066】以上の実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

【0067】表1により本発明の実施例は比較例に対し難燃性に優れることが判り、高度なレベルで難燃性と耐衝撃性、および耐熱性のバランスとれていることが判る。

【0068】

【発明の効果】本発明の複合ゴム系難燃剤は高い難燃

性、耐衝撃性能を有している。これを熱可塑性樹脂組成物に添加すると、ハロゲン系化合物さらにはリン酸エステル系化合物、また耐衝撃性改質剤を添加することなく高い難燃性、耐衝撃性、耐熱性を達成でき、環境に優しい難燃高衝撃材料を比較的安価に提供が可能となる。また、本発明の複合ゴム系難燃剤はノンドリップ剤としても有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC041 AC061 BB031 BB121
BC031 BC061 BC071 BD121
BG041 BG061 BH011 BN061
BN071 BN121 BN141 BN151
BN212 BN222 CB001 CF061
CF071 CF161 CG001 CH071
CK021 CL001 CN011 CN031
CP172 FD010 FD020 FD030
FD090 FD100 FD110 FD130
FD132 FD140 FD150 FD160
FD170 FD180 FD200 FD310
FD320 GL00 GQ00 GQ01
4J026 AA45 AA46 AA47 AA61 AA63
AB44 AC15 AC18 AC31 AC32
AC36 BA05 BA06 BA27 BA31
BB01 BB02 DA04 DA07 DA09
DA10 DA11 DA12 DA13 DA16
DB10 DB12 DB13 DB16 DB26
GA08 GA09